

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-168076

(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/304

**H01L 21/3065**

H01L 21/316

(21)Application number : 2000-292884

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 26.09.2000

(72)Inventor : NAKASAKI YASUSHI

(30)Priority

Priority number : 11276260      Priority date : 29.09.1999      Priority country : JP

**(54) METHOD FOR TREATING SURFACE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for treating surface with a low environmental load.

**SOLUTION:** The method for treating surface comprises steps for generating a cluster of first and second molecules bonded through intermolecular force in gas phase, bringing the first molecules in the cluster into a state of higher reactivity utilizing at least a part of energy generates through growth of the cluster, and treating the surface of an object in gas phase using a cluster containing first molecules brought into a state of higher reactivity.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3817417

[Date of registration] 16.06.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-168076

(P2001-168076A)

(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース* (参考)
H O 1 L 21/304	6 4 5	H O 1 L 21/304	6 4 5 Z
21/3065		21/316	B
21/316			A
		21/302	N

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2000-292884 (P2000-292884)

(22) 出願日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(31) 優先権主張番号 特願平11-276260

(32) 優先日 平成11年9月29日 (1999.9.29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 中崎 靖

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外2名)

(54) 【発明の名称】 表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 環境負荷が小さな表面処理方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の表面処理方法は、第1の分子と第2の分子とが分子間力により結合してなるクラスタを気相で生成し、前記クラスタの生成に伴って生じたエネルギーの少なくとも一部を利用して前記クラスタに含まれる前記第1の分子を反応性のより高い状態とし、前記反応性のより高い状態とされた第1の分子を含むクラスタを用いて被処理体の表面を気相で処理する工程を具備することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の分子と第2の分子とが分子間力により結合してなるクラスタを気相で生成し、前記クラスタの生成に伴って生じた内部エネルギーの少なくとも一部を利用して前記クラスタに含まれる前記第1の分子を反応性のより高い状態とし、前記反応性のより高い状態とされた第1の分子を含むクラスタを用いて被処理体の表面を気相で処理する工程を具備することを特徴とする表面処理方法。

【請求項2】 前記第1の分子と前記第2の分子とは異なることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項3】 前記第2の分子は、前記クラスタに含まれる前記第1の分子を反応性のより高い状態とするための触媒として作用することを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項4】 前記第1の分子は過酸化水素分子であり、前記第2の分子は水分子であることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項5】 前記反応性のより高い状態とされた第1の分子はオキシウォータを含むことを特徴とする請求項4記載の表面処理方法。

【請求項6】 前記第1の分子と前記第2の分子とを前記被処理体の表面近傍でそれらのモル比が略1:3となるように供給することを特徴とする請求項4記載の表面処理方法。

【請求項7】 前記反応性のより高い状態とされた第1の分子を含むクラスタに電磁波を照射することを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項8】 前記第1の分子及び前記第2の分子を、前記第1の分子を含むガス及び前記第2の分子を含むガス或いは前記第1の分子と前記第2の分子とを含む混合ガスとして前記被処理体の表面に供給し、前記第1の分子を含むガス、前記第2の分子を含むガス、前記混合ガスの少なくとも1つにマイクロ波を印加することを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項9】 前記第1の分子を含むガス、前記第2の分子を含むガス、前記混合ガスの少なくとも1つは、振動自由度が60以下の分子からなるガスで希釈されたことを特徴とする請求項8記載の表面処理方法。

【請求項10】 前記被処理体の表面を気相で処理する工程は、前記反応性のより高い状態とされた第1の分子を含むクラスタを用いて前記被処理体の表面或いは前記被処理体の表面に付着した汚染物を酸化することを含む請求項1記載の表面処理方法。

【請求項11】 前記被処理体の表面を気相で処理する工程は、前記被処理体の表面を洗浄する工程、前記被処理体の表面への成膜工程、及び前記被処理体表面のエッチング工程からなる群より選ばれる少なくとも1種の工程であることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項12】 前記被処理体は半導体基板であり、前記被処理体の表面を気相で処理する工程は、前記被処理体の表面を洗浄する工程、前記被処理体の表面へのシリコン酸化膜形成工程、前記被処理体の表面への金属酸化膜形成工程、前記被処理体の表面への化学的気相成長成膜工程、前記被処理体の表面への物理的気相成長成膜工程、前記被処理体表面の熱処理工程、及び前記被処理体表面のドライエッチング工程からなる群より選ばれる少なくとも1種の工程であることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面処理方法に係り、特に環境への負荷の少ない表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、地球規模での環境問題（ESH: Environment, Safety & Health）がクローズアップされている。なお、ここでのいう環境問題は、比較的ローカルであり且つ地球の浄化能力内にある公害等の問題とは本質的に異なり、地球規模での対策を必要とするものである。

【0003】半導体産業においても環境問題は重要な課題であり、現在は、PFC（パーフルオロカーボン）ガス排出削減が最重要課題として取り組まれている。しかしながら、半導体産業において環境問題に関して解決すべき課題はそれだけではなく、酸及び有機廃液の削減やそれらの再利用並びに電力消費量の削減も極めて重要である。

【0004】従来から、半導体デバイスの製造プロセスにおいて、半導体ウエハの各種汚染の洗浄は、ウエハを硫酸／過酸化水素混合溶液、塩酸／過酸化水素混合溶液、及びアンモニア／過酸化水素混合溶液のような酸性或いはアルカリ性の薬液中に浸漬して加熱や超音波振動を印加するという方法などにより行われている。例えば、ウエハ表面に付着した金属汚染物の除去は、硫酸等を用いて金属を酸化（イオン化）し、溶媒中へ溶出させて溶媒和（水和）イオンとして安定化させることにより行われる。

【0005】しかしながら、このような洗浄処理に伴って生ずる廃液を無害化処理する場合、スラッジ等の廃棄物を生ずる。また、上述した洗浄処理に伴って生ずる廃液の量は膨大であり、しかもその処理には多大な電力と水とを必要とする。そのため、硫酸等を用いた洗浄は、極めて環境負荷が大きいといえる。

【0006】このような理由から、ウエハの洗浄に使用する薬液の溶媒は水であることが望まれており、さらには、酸やアルカリ薬液の代わりに純水や過酸化水素水のようにHやO以外の元素を含まない薬液を使用することが望まれている。すなわち、金属汚染物の除去に関して

は、 $\text{H}_2\text{O}$ や $\text{H}_2\text{O}_2$ 等で効率的に金属をイオン化して水和イオンとして除去することが理想的であり、有機汚染物やパーティクルの除去に関しては、 $\text{H}_2\text{O}$ や $\text{H}_2\text{O}_2$ 等を用いて有機物を酸化分解することが理想的である。

【0007】このように、洗浄処理を $\text{H}_2\text{O}$ や $\text{H}_2\text{O}_2$ 等を用いて行うことは、その廃液処理の観点からは極めて有効である。しかしながら、その反面で、純水の製造には膨大な電力が必要である。そのため、洗浄処理における純水使用量の大幅削減が望まれている。すなわち、従来の液層洗浄技術の代替となるドライ洗浄技術の開発が熱望されている。

【0008】ところで、有機物洗浄処理の中でもレジスト剥離は最も多くの薬液を必要とし、しかも液相加熱処理であるため電力消費量が大きくクリーンルームの空調設備への負担も大きい。そのため、種々の代替プロセスが研究されており、その1つとして高濃度オゾン水を用いたレジスト剥離プロセスが検討されている。

【0009】オゾン水は $\text{O}_3$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ のみからなるため、それを用いた処理は廃液処理の観点から環境負荷の低減に極めて有効である。しかしながら、このプロセスでは、以下の理由から所望の処理速度を実現することが困難である。

【0010】すなわち、オゾン水を用いたレジスト剥離プロセスにおいて処理速度はオゾン濃度に比例している。したがって、処理速度を向上させるためにオゾン濃度を高めるには、オゾン水の温度を低下させる必要がある。しかしながら、オゾン水の温度を低下させた場合、反応速度が低下することとなる。そのため、上記プロセスではレジスト剥離速度に上限が存在し、それよりも速い速度での処理は不可能である。

【0011】また、オゾンを用いた処理は、他の問題も有している。例えば、オゾンは爆発的に酸素へと分解されるため、その取扱いには注意を要する。

【0012】オゾン水の高酸化性を利用した他の洗浄技術として、オゾン水と希フッ酸とを交互にウエハに供給する枚葉式スピン洗浄法が知られている。また、オゾン水に過酸化水素或いはアンモニアを添加し、さらにMHz領域の超音波を印加することにより液中のOHラジカルの生成を促進し、それにより生じたOHラジカルにより酸化性を向上させて洗浄処理する方法も知られている。しかしながら、これら方法のいずれもオゾンを用いているため、上述した欠点は克服されていない。

【0013】オゾン水を用いない洗浄方法としては、溶存酸素水や溶存水素水にMHz領域の超音波を印加する方法が報告されている。この方法も液中のOHラジカルの生成を促進することにより酸化性の向上を図るものである。この方法で用いる溶存酸素水及び溶存水素水は比較的安全であるため、オゾンを用いた場合ほど取扱いに注意を払う必要はない。しかしながら、溶存酸素水を用いた場合には、溶存酸素濃度に上限値が存在する。ま

た、溶存水素水を用いた場合には、OHラジカルの生成とHラジカルによるOHラジカルの失活との競合反応に基づき、最適な洗浄効果を得るための水素濃度マージンが狭いという欠点がある。

【0014】半導体ウエハを洗浄する方法として、特開平5-7869号公報及び特開平10-137704号公報は、薬液にマイクロ波を印加して得られた高機能洗浄液を使用する方法を開示している。

【0015】特開平5-7869号公報が開示する方法は、純水をパラジウム或いは白金の粉末からなる触媒と接触させた状態でマイクロ波を照射し、濡れ性の高くなった純水をユースポイントに供給して洗浄に供するものである。しかしながら、液相における純水のマイクロ波励起寿命はおよそミリ秒以下に過ぎないのにも関わらず、この方法では、マイクロ波照射した純水は配管を経由しさらに濾過された後にユースポイントに供給される。そのため、この方法によると、ユースポイントでは既にマイクロ波励起の効果は失われているものと考えられる。

【0016】特開平10-137704号公報は、それを改善するために、マイクロ波を洗浄槽に直接照射することを開示している。この方法によると、純水または洗浄薬液はマイクロ波を照射されることにより励起されて、それらを構成する分子集団がより小さなサイズに分断される。その結果、ウエハ表面における純水や洗浄薬液の表面張力が低下して濡れ性が向上するのと同時にラジカルが発生するために化学反応性の高い洗浄液を微細孔内部にまで侵入させることができる。また、誘導加熱により液温を均一且つ短時間で上昇させることができるため、高い反応速度を実現することができる。しかしながら、この方法でも、洗浄に大量の純水を消費することにより何等かわりはなく、その生成に膨大な電力を必要とする。

【0017】以上、半導体ウエハの洗浄処理に伴う環境問題について説明したが、以下に説明するように、他の処理についても同様の問題が存在する。

【0018】ゲート絶縁膜、キャパシタとして用いる比較的薄いシリコン酸化膜、或いは金属酸化膜の形成や、半導体膜、金属膜、或いは絶縁膜のエッチングには、酸素、オゾン、一酸化二窒素、及び一酸化窒素のような比較的酸化力の強い酸化種が使用されている。今後、薄膜化や線幅の縮小はますます進められるものと考えられており、それを欠陥の少ない膜質とともに実現するには、酸化種を単独で供給するのではなく、酸化種と還元種とを同時に供給することによる反応速度の制御が重要となる。例えば、例えば、タングステン等の金属が露出したウエハの熱処理を行う場合には、酸素と水蒸気分圧比を制御することにより、タングステンの酸化を防止するという方法が採用されている。

【0019】これら処理は、エッチングを除いては、通

常、電気炉や赤外線加熱炉のような熱処理炉で行われている。しかしながら、熱処理炉は熱効率が悪く消費電力も大きいために環境負荷は極めて大きい。

【0020】また、これら処理では、供給ガス及び排出ガスとして、オゾン層を破壊するおそれのあるガスや地球温暖化係数(GWP: Global Warming Potential)が極めて大きい所謂温暖化ガスの使用は避けねばならない。地球温暖化係数は、対象ガス種の大気寿命(概ねOHラジカルとの反応速度で決定される)と該対象ガスの大気の容(概ね波長が8~13  $\mu\text{m}$ であり、 $\text{H}_2\text{O}$ 由来の赤外吸収バンド以外の赤外領域)領域での赤外吸収係数との積である。すなわち、供給ガス及び排気ガスとして、 $\text{H}_2\text{O}$ 由来の赤外吸収バンド以外の領域に吸収バンドを有するガスを使用することは望ましくない。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、金属汚染物、有機汚染物、或いはパーティクルの除去について酸及びアルカリ洗浄は効果的であるが、それらは環境負荷の大きな廃液処理工程を必要とする。その代替法として実用化されつつあるオゾン水を用いた洗浄方法や酸素溶存水或いは水素溶存水を用いた洗浄方法では、それらガスの水に対する溶解度は高々数10ppmに過ぎないため、生成する酸化種の濃度はこの溶解度から規定されることとなり、十分なスループットを実現することが困難である。さらに、純水リンスや枚葉式スピン洗浄法を含む液相の洗浄工程では、反応種或いは溶媒として大量の純水を使用するため、環境負荷の大きな大規模純水製造設備が必要である。すなわち、上述した表面処理方法のいずれも、環境負荷が小さく且つ高い処理能力を有するものではない。

【0022】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、環境負荷が小さな表面処理方法を提供することを目的とする。

【0023】また、本発明は、十分な速度で表面処理することを可能とする表面処理方法を提供することを目的とする。

【0024】さらに、本発明は、純水を大量に使用することなく表面処理を行うことが可能な表面処理方法を提供することを目的とする。

【0025】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、第1の分子と第2の分子とが分子間力により結合してなるクラスタを気相で生成し、前記クラスタの生成に伴って生じた内部エネルギーの少なくとも一部を利用して前記クラスタに含まれる前記第1の分子を反応性のより高い状態とする工程と、前記反応性のより高い状態とされた第1の分子を含むクラスタを用いて被処理体の表面を気相で処理する工程とを具備することを特徴とする表面処理方法を提供する。

【0026】本発明において、クラスタとは、分子間力により結合した2個以上の分子の集団であって、一つの分子が回りの分子から受ける影響を考慮すると50個以下の分子の集団であれば良い。

【0027】通常、第1の分子或いは第1の分子のみからなるクラスタに含まれる第1の分子を反応性のより高い状態とするのには大きなエネルギーが必要であり、したがって、そのような化学種を高濃度に生成することは極めて困難である。

【0028】これに対し、本発明においては、第1の分子を反応性のより高い状態とする際に第1の分子と第2の分子とが分子間力により結合してなるクラスタが生成される。そのようなクラスタは第1の分子と第2の分子とが相互作用しているために安定化されている。しかも、本発明においては、クラスタの生成に伴って生じた安定化エネルギーすなわち内部エネルギーは、第1の分子を反応性のより高い状態とするのに利用される。したがって、本発明によると、理想的には外部から別途エネルギーを与えることなく、第1の分子を反応性のより高い状態とすることが可能となる。

【0029】第1の分子を反応性のより高い状態とするためには、最適な状態の第2の分子が必要である。この状態を得るために系の外部からクラスタに与えてもよい。その際に与える外部エネルギーはクラスタを構成する分子の数—すなわちクラスタの構造に応じて変化する。最適なクラスタの構造は第1及び第2の分子の種類に応じて異なっているが、液相が単に均一な誘電体として働くだけでは反応の活性化エネルギーを低減する効果は得られない。すなわち、低い活性化エネルギーで第1の分子を反応性のより高い状態とするには、第1及び第2の分子からなる液相でも第1及び第2の分子を単に混合してなる通常の気相でもなく、第1及び第2の分子からなるクラスタを形成し且つこのクラスタの生成に伴って生じた内部エネルギーを利用する必要がある。

【0030】本発明において、第1の分子と第2の分子とは同種の分子であってもよく、異種の分子であってもよい。また、第2の分子は、上記クラスタに含まれる第1の分子を反応性のより高い状態とするための触媒として作用することが好ましい。

【0031】本発明においては、例えば、第1の分子として過酸化水素分子を用い、第2の分子として水分子を用いることができる。この場合、1分子の過酸化水素と3分子の水とからなるクラスタが形成されるように反応を制御することにより、それらのモノマーから(3分子の水とクラスタを形成している)オキシウォーター(またはウォーターオキサイド:  $\text{H}_2\text{O}_2$ )を生成する反応の吸熱量—すなわち見かけ上の反応障壁をほぼゼロとすることができる。換言すると、それら分子が相互に無限遠に位置するときのエネルギー状態—すなわち解離極限のエネルギー状態と、3分子の水とオキシウォーターとからな

るクラスタのエネルギー状態とをほぼ等しくすることができる。この見かけ上の反応障壁低下は、過酸化水素や水の持つ誘電的性質から生じる局所電場の効果に由来するものではなく、過酸化水素分子と水分子との分子間相互作用による、という点が重要である。したがって、種々の表面処理に有用なオキシウォータは、制御された気相反応系で初めて効率的に生成することができる。

【0032】1分子の過酸化水素と3分子の水とからなるクラスタが形成されるように反応を制御するには、処理槽へのガス導入時ではなく、被処理体表面で過酸化水素と水とのモル比がほぼ1:3となるように制御すればよい。この場合、過酸化水素と水のモル比は1:2.5から1:3.5の範囲であれば問題ない。より好ましくは、1:2.75から1:3.25の範囲である。

【0033】この場合、それらのモノマーからオキシウォータと3分子の水とからなるクラスタを生成する反応の吸熱量をほぼゼロとすることができる。

【0034】ところで、一般に、分子間衝突が激しい状態では、オキシウォータの寿命はそれ程長いものではない。そのため、オキシウォータの生成は被処理体近傍で行うことが好ましい。また、オキシウォータ生成反応に関する見かけ上の反応障壁の低下は、解離極限を基準とするものである。そのため、過酸化水素と水とのクラスタの生成により生じたエネルギーがオキシウォータの生成に利用され得ない場合—すなわち、上記エネルギーがクラスタ同士の衝突により振動や回転状態の励起で失われる場合、見かけ上の反応障壁を低下させる効果を得ることが困難となる。したがって、クラスタの衝突緩和を抑制し且つ被処理体表面近傍で酸化種を生成することが重要である。

【0035】不所望な衝突緩和を防止するには、例えば、液相及び気相のバルク中で過酸化水素と水とを反応させるのではなく、それらを被処理体表面にそれぞれ別々に供給すればよい。この場合、被処理体表面近傍での酸化種生成も容易に行うことができる。

【0036】添加ガスを用いる場合も同様であり、衝突緩和すなわち衝突による添加ガスの振動励起を抑制するためには、振動自由度の出来るだけ小さな添加ガスである事が重要である。典型的には振動自由度が60以下の分子からなるガスが望ましい。

【0037】また、過酸化水素と水との混合ガスとして被処理体表面に供給することもできる。例えば、液相に比べて密度が3桁以上小さな気相バルク中で過酸化水素と水とのクラスタを生成し、そのクラスタを、衝突緩和を抑制しつつ被処理体表面に供給してもよい。なお、過酸化水素と水とを混合ガスとして被処理体表面に供給する場合、全ガス圧は1気圧以下であることが好ましい。

【0038】過酸化水素及び水のクラスタ化を抑制する

ため及び所望のサイズのクラスタを得るためには、マイクロ波照射が有効である。過酸化水素及び水にマイクロ波を照射した場合、それら分子が回転励起されるため、所望のサイズのクラスタ（所望の数での分子で構成されたクラスタ）を選択的に得ることができる。

【0039】例えば、周波数が3.4GHz以上のマイクロ波を照射することにより構成分子数が3分子以下の $H_2O$ クラスタを選択的に供給することができ、周波数が3.2GHz以上のマイクロ波を照射することにより構成分子数が2分子以下の $H_2O_2$ クラスタを選択的に供給することができる。したがって、周波数3GHz以上のマイクロ波を照射することが好ましく、周波数3.2GHz以上のマイクロ波を照射することがより好ましく、周波数3.4GHz以上のマイクロ波を照射することがさらに好ましい。

【0040】上述した本発明の方法は、酸化種を用いた様々な表面処理に適用することができる。例えば、半導体装置の製造プロセスにおいては、半導体基板の洗浄処理に利用することができる。また、シリコン酸化膜や金属酸化膜のような酸化膜の形成、それらの形成後の熱処理、及びドライエッチング工程のように酸化種を必要とするドライ工程にも利用することができる。さらに、本発明の方法は、半導体装置の製造プロセスだけでなく、他の物品の製造プロセスにも適用することができる。

【0041】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてより詳細に説明する。なお、以下の説明は、第1の分子及び第2の分子として過酸化水素分子及び水分子を用いた場合について行われるが、他の化学物質を用いた場合についても同様である。

【0042】純水は温度の上昇に伴い、酸性化するのとともに電気抵抗率や粘性率の減少を生ずる。これは、解離度の増大や水のクラスタ構造の変化によりもたらされるものである。この純水の物性の変化は、電気分解や、マイクロ波、磁場、及び超音波の印加等、熱以外の励起方法でも生ずるが、その機構は必ずしも明らかにされていない。以下に、純水及び過酸化水素を含む系における効率的な酸化種生成方法（特にマイクロ波照射による）を量子化学的手法で理論的に調べた結果を説明する。

【0043】まず、マイクロ波を照射することにより、所望の数の分子からなる $H_2O$ クラスタ及び $H_2O_2$ クラスタを選択的に供給可能であるかについて調べた。すなわち、 $H_2O$ クラスタ及び $H_2O_2$ クラスタの回転定数を求めて、マイクロ波励起により所望のサイズのクラスタを選別するための共鳴条件を調べた。その結果を下記表1及び表2にそれぞれ示す。

【表1】

表1: (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> クラスターの回転定数(GHz)

	structure	B <sub>x</sub>	B <sub>y</sub>	B <sub>z</sub>
n=1	—	796.05	433.51	280.67
n=2	linear <sup>a)</sup>	214.32	6.388	6.387
n=3	ring <sup>a)</sup>	6.842	6.770	3.466
n=4	ring <sup>a)</sup>	3.587	3.587	1.824
n=5	ring <sup>a)</sup>	2.030	2.019	1.033
n=6	cage <sup>b)</sup>	2.241	1.151	1.103
	prism <sup>b)</sup>	1.697	1.417	1.358
	ring <sup>a)</sup>	1.241	1.241	0.632
n=8	box <sup>b)</sup>	0.909	0.909	0.853

MP 2/aug-cc-pVDZ レベル

a) 解析的エネルギー勾配法による構造最適化

b) 数値的エネルギー勾配法による構造最適化

【表2】

表 2: (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> クラスターの回転定数(GHz)

	structure	B <sub>x</sub>	B <sub>y</sub>	B <sub>z</sub>
n=1	—	296.37	25.88	25.06
n=2	linear <sup>a)</sup>	13.56	3.263	3.225

MP 2/aug-cc-pVDZ レベル

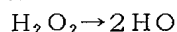
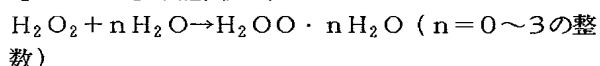
a) 解析的エネルギー勾配法による構造最適化

なお、クラスターサイズが大きいほど回転モーメントが大きくなり、したがって回転定数が小さくなることは容易に想像できる。したがって、H<sub>2</sub>Oクラスターについては8分子からなるクラスターまでを計算した。

【0044】H<sub>2</sub>Oクラスターは種々の安定構造をとり得るが、上記表1から明らかなように、回転定数はクラスターのサイズの減少とともに増大する傾向にある。例えば、4分子以下のクラスターを選別するには、約3.4 GHz以上のマイクロ波を照射すればよいことが分かる。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>クラスターに関しては2分子からなるクラスターまでしか計算していないが、モノマー自体がO-O結合を有しているためH<sub>2</sub>Oよりも回転モーメントが大きいので、H<sub>2</sub>Oクラスターに比べて回転定数が非常に小さいことが分かる。例えば、表2に示すように、2分子以下のクラスターを選別するには、約3.2 GHz以上のマイクロ波を照射すればよいことが分かる。

【0045】次に、過酸化水素の種々の分解過程について調べた。なお、ここでは、液相バルク中の水による“溶媒効果”は考慮せずに、1分子のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>と0～3分子のH<sub>2</sub>Oとが真空中で形成する孤立クラスターの構造と生成エネルギーとの関係調べた。溶媒効果はのちほど比較する。具体的な計算方法を以下に示す。

【0046】下記反応式：



に示す化学反応の全ての反応経路わたるエネルギー変化

(反応ポテンシャル面: potential energy surface: PES) を、主としてpost Hartree-Fock計算に最適化された基底関数aug-cc-pVDZを用いて、単一配置Hartree-Fockを参照配置とするMøller-Plesset 2次摂動法(MP2)及び密度汎関数法(BHandHLYP)で計算した。

【0047】なお、以下、特に断らない限り、エネルギー値はMP2/aug-cc-pVDZレベルの値である。また、以下に示すエネルギー値は、内部エネルギー(“electronic” energy: E<sub>elec</sub>)のみを比較することにより得られたものであり、solvation energy: E<sub>solv</sub>、kinetic energy、ゼロ点振動: ZPE、振動/回転/並進エネルギー: E<sub>vib</sub>/E<sub>rot</sub>/E<sub>trans</sub>、エントロピー項Sは含めていない(E<sub>0</sub>=E<sub>elec</sub>+ZPE、E=E<sub>0</sub>+E<sub>vib</sub>+E<sub>rot</sub>+E<sub>trans</sub>、H=E+RT、G=H-TS、Rは気体定数、Tは絶対温度である)。

【0048】H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>からオキシウォータを生成する反応に1分子のH<sub>2</sub>Oが関与する系に関する計算結果は、J. Am. Chem. Soc., vol. 113, (1991) 6001等の文献に記載されるのと同様であった。2分子のH<sub>2</sub>Oが関与する系についても、2分子のH<sub>2</sub>Oがそれぞれ独立にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に相互作用する場合は、上記文献に記載されるのと同様であった。しかしながら、H<sub>2</sub>Oが水素結合によりオリゴマーを形成し易いことを考えると、H<sub>2</sub>OダイマーがH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分子に接近する

場合の $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子内水素移動を考慮する必要がある。また、同様に、3分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する系についても、 $\text{H}_2\text{O}$ オリゴマーが形成されることを考慮する必要がある。これらについては、上記文献には開示されていなかったため、ここで検討を行う。

【0049】まず、1～3分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する場合のPESについて概説する。1分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する場合、分子内水素移動によりオキシウォータを生成する過程(1, 2-hydrogen shift)の障壁よりも、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子と $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子との間の分子間水素移動を伴ってオキシウォータを生成する過程の障壁の方が $10\text{ kcal/mol}$ 以上低いことが分かっている。後者の過程(concerted 1, 4-hydrogen shift)は1分子の $\text{H}_2\text{O}_2$ だけでは起こり得ず、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子の触媒作用を示すものである。2分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する場合も同様に分子内水素移動過程に比べて分子間水素移動過程において、障壁が $10\text{ kcal/mol}$ 以上低いことが分かっている。

【0050】また、特に注目すべきことに、2分子の $\text{H}_2\text{O}$

$\text{O}$ を関与させた場合、 $\text{H}_2\text{O}$ が吸着した $\text{H}_2\text{O}_2$ から $\text{H}_2\text{O}$ を生成する反応の反応障壁は、分子内水素移動過程及び分子間水素移動過程の双方において、1分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する場合に比べて $4\text{ kcal/mol}$ 程度低下するに過ぎないが、それぞれ解離極限にある $\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{H}_2\text{O}_2$ から $\text{H}_2\text{O}$ を生成する反応に必要な熱量が大幅に低減されることが分かった。そこで、3分子の $\text{H}_2\text{O}$ を関与させた場合についても同様の検討を行ったところ同じ傾向が得られ、解離極限からの吸熱量はほぼゼロになることが分かっている。

【0051】以下、上述した計算により得られた結果をグラフにして示す。

【0052】図1は、 $\text{H}_2\text{O}_2$ から $\text{H}_2\text{O}$ を気相で生成する経路とエネルギーとの関係を示すグラフである。なお、図2～図6に、図1に示す各反応に伴う $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子の構造変化を示す。また、以下にエネルギー変化と $\text{H}_2\text{O}$ の関係を説明する補助的情報として、表3に $\text{H}_2\text{O}$ の個数 $n$ と、エネルギー変化を示す。

【表3】

表 3

触媒の数 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$ ads.	$E_a(1,2)$ (intra)	Estab after TS(1,2)	$E_a(1,4)$ (inter)	Estab after TS(1,4)
$n=0$	—	57.14	7.45	—	—
$n=1$	7.63	49.29	11.74	37.86	0.32
$n=2$ 2-mono.	16.02	48.56	19.39	31.51	2.34
$n=2$ 1-di.	18.21	45.32	13.04	33.13	0.86
$n=2$ 1-di.	18.59	45.58	12.78	33.64	0.84
$n=2$ 1-di.	18.59	46.39	12.86	34.69	1.16
$n=3$ di. & mono.	27.16	46.16	21.10	27.064(d) 28.39(m)	2.58(d) 3.34(m)
$n=3$ di. & mono.	27.57	45.94	20.76	27.86(d) 28.51(m)	2.68(d) 3.33(m)
$n=3$ di. & mono.	26.71	46.10	20.90	28.27(d) 28.51(m)	3.07(d) 3.31(m)

図1には、1分子の $\text{H}_2\text{O}_2$ から $\text{H}_2\text{O}$ を気相で生成する反応に0～3分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する場合について、計算レベルをMP2/aug-cc-pVDZとして得られた反応ポテンシャル面が示されている。図2に示すように、 $\text{H}_2\text{O}$ が関与しない場合(図1においては孤立 $\text{H}_2\text{O}_2$ で示される)には、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子中の一方のH原子が2個のO原子間を移動する遷移状態を経て $\text{H}_2\text{O}$ を生成する。この遷移状態は $\text{H}_2\text{O}$ に近いlate TSであり、反応障壁は $57.14\text{ kcal/mol}$ である。なお、 $\text{H}_2\text{O}$ からO原子が解離する反応の反応ポテンシャル面を計算したところ、解離を促進するためには、一重項—三重項間の交差が起こる条件が達成されるのであれば $0.4\text{ eV}$ 以上のエネルギーの電磁波を照射すればよく、通常のスピン保存解離では $1\text{ eV}$ 以上のエネルギーの電磁波を照射すればよいことが分かった。

【0053】1分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する場合(図1においては1 $\text{H}_2\text{O}$ で示される)には、図3に示すように、

$\text{H}_2\text{O}$ 分子は、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子のH原子とO原子とにbifunctional(プロトン供与と受容との両性質)に2つの水素結合を形成して吸着する。 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子内水素移動過程では、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子が関与しない場合と本質的に等価な1, 2-hydrogen shiftの遷移状態を経て $\text{H}_2\text{O}$ ・ $\text{H}_2\text{O}$ が生成される。図1に示すように、この場合の障壁 $49.29\text{ kcal/mol}$ は、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子が関与しない場合の障壁に比べて $8\text{ kcal/mol}$ も減少している。一方、 $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ 分子間水素移動過程では、1, 4-hydrogen shiftの遷移状態を経て $\text{H}_2\text{O}$ ・ $\text{H}_2\text{O}$ が生成される。この場合の障壁 $37.87\text{ kcal/mol}$ は、1, 2-hydrogen shiftの障壁に比べて $10\text{ kcal/mol}$ も低い。

【0054】2分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する場合には、4つの反応経路—すなわち、2分子の $\text{H}_2\text{O}$ がダイマーを形成して $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子に吸着する3つの経路と、2分子のH



$\text{H}_2\text{O}$ がそれぞれモノマーとして $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子に吸着する1つの経路とが考えられる。図4に示すように、2分子の $\text{H}_2\text{O}$ がそれぞれモノマーとして $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子に吸着する場合(図1においては2 $\text{H}_2\text{O}$ sで示される)、分子内水素移動過程である1, 2-hydrogen shiftの障壁は48.56 kcal/molであり、分子間水素移動過程である1, 4-hydrogen shiftの障壁は31.51 kcal/molであった。前者は1分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する場合と殆ど同じであるが、後者はそれに比べて6 kcal/molも減少している。

【0055】一方、例えば図5に示されるように2分子の $\text{H}_2\text{O}$ がダイマーを形成して $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子に吸着する3つの経路に関しては、いずれも一方の $\text{H}_2\text{O}$ のHと、そしてもう一方の $\text{H}_2\text{O}$ がプロトン供与体として $\text{H}_2\text{O}$ のOと水素結合を形成する構造をとる。障壁は(分子内水素移動、分子間水素移動)の順に各々、path1(45.32, 33.13)、path2(45.58, 33.64)、path3(46.39, 34.69) kcal/molであった。

【0056】以上から、2分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する系においては、それらがダイマーを形成して $\text{H}_2\text{O}_2$ に吸着する場合、モノマーとして吸着する場合に比べて、2つの $\text{H}_2\text{O}$ 分子間の水素結合分だけ吸着状態が安定化するが、それ以上に1, 2-hydrogen shift遷移状態が安定化するので、分子内水素移動過程の障壁は4 kcal/mol程度減少することが分かる。この減少は、ダイマーを形成することにより正に分極した $\text{H}_2\text{O}$ 分子のH原子と、分子内水素移動過程でより負に分極した $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子のO原子との間の相互作用が強まること—すなわち、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子の内部歪みに要するエネルギーロスが触媒である $\text{H}_2\text{O}$ 分子により緩和される(LUMO、HOMO、2nd HOMOのシフト)ことによる。

【0057】一方、2分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する系において、分子間1, 4-hydrogen shift過程の障壁は、 $\text{H}_2\text{O}$ がダイマーとして吸着する経路では、2つのモノマーとして吸着する経路に比べて2 kcal/mol程度増加している。これは、1, 4-hydrogen shift遷移状態はモノマー経路に比べてダイマー経路の方が僅かながら安定であるが、 $\text{H}_2\text{O}$ が吸着した状態はそれ以上にダイマー経路において安定であるためである。なお、1, 4-hydrogen shift遷移状態においても、ダイマーを形成することでより正に分極した $\text{H}_2\text{O}$ 分子のH原子と、分子内水素移動過程でより負に分極した $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子のO原子とが強く相互作用していることは同じである。

【0058】上述した1分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する系並びに2分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する系に関して得られた結果において特に注目すべき点は、2分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する

系では、モノマー経路であるかダイマー経路であるかに関わらず、1分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する系に比べて、解離極限からオキシウォーターを生成する際の吸熱量が大幅に低減されることである。この傾向は、特に分子間水素移動経路においてより顕著である。以上の結果は、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子に $\text{H}_2\text{O}$ 分子が吸着する際に生じる吸着熱が散逸せずに内部エネルギーとして蓄積されるようなプロセス—すなわち、気相処理(ドライ処理)では、この吸着熱を有効に上記吸着量(外部仕事)に利用できることを示している。

【0059】3分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する場合にも幾つかの反応経路が考えられるが、2分子の $\text{H}_2\text{O}$ ダイマーが関与する系に第3の $\text{H}_2\text{O}$ 分子を付加する場合、第3の $\text{H}_2\text{O}$ 分子が $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子にbifunctionalに水素結合を形成して吸着した際に、最も相互作用が強くなることは容易に想像できる。第1及び第2の $\text{H}_2\text{O}$ 分子がダイマー経路で $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子と相互作用している場合、第3の $\text{H}_2\text{O}$ 分子は独立に $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子とbifunctionalに水素結合を形成することができる。すなわち、図6に示すように、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子の一方のHO-O構造に第1及び第2の $\text{H}_2\text{O}$ 分子からなるダイマーが作用し、他方のHO-O構造に第3の $\text{H}_2\text{O}$ 分子が作用する場合を考えればよい。

【0060】一方、第1及び第2の $\text{H}_2\text{O}$ 分子がモノマー経路で $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子と相互作用している場合、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子はそのプロトン供与サイトを使い果たしているため、第3の $\text{H}_2\text{O}$ 分子が独立に $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子と相互作用する構造は不利である。そのため、第3の $\text{H}_2\text{O}$ 分子は第1及び第2の $\text{H}_2\text{O}$ 分子と相互作用せざるを得ない。すなわち、第1及び第2の $\text{H}_2\text{O}$ 分子のいずれかが第3の $\text{H}_2\text{O}$ 分子とダイマー構造を形成することとなり、上述したダイマー経路と最終的な吸着構造は等しくなる。

【0061】3分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する場合のPESの特徴を以下に纏める。

【0062】(1)  $\text{H}_2\text{O}$ 分子の吸着に伴う吸着熱は2分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する系に比べてさらに8~10 kcal/mol増大する。

【0063】(2)  $\text{H}_2\text{O}$ ダイマーが吸着した後では、 $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ モノマー間の分子間水素移動に伴う障壁と $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ ダイマー間の分子間水素移動に伴う障壁の差は1 kcal/mol以下と極めて小さい。

【0064】(3) 3分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する系では、吸着状態からの1, 4-hydrogen shift障壁は28 kcal/mol程度であるが、解離極限を基準とした1, 4-hydrogen shift障壁は殆どゼロとなる。

【0065】すなわち、1分子の $\text{H}_2\text{O}_2$ と3分子の $\text{H}_2\text{O}$ とからなるクラスタが形成されるように反応条件を制御すれば、酸化種であるオキシウォーターを効率的に生成することができる。

【0066】次に、上述した検討により得られた結果が、気相反応において特徴的であること、並びに単純なウェット条件下の反応に比べて反応ポテンシャルに関して有利であることを示すために、 $\text{H}_2\text{O}$ が関与しない反応系及び1分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する反応系について、均一誘電体（比誘電率 $\epsilon = 78.3$ の水）中での反応経路を自己無撞着反応場法（SCRF法：Self-Consistent Reaction Field法）を用いて調べた。まず、以下に、その計算方法について説明する。

【0067】標準状態の水は、水分子間の水素結合と双極子相互作用とにより、およそ10～50個の水分子が協同運動をして、比誘電率 $\epsilon = 78.3$ を示す環境を形成している。この環境は、勿論、巨大クラスターモデルを用いれば再現することができる。また、溶媒効果モデルを用いて、化学的活性中心（反応点）の周囲の環境水を、比誘電率 $\epsilon$ を有する巨視的な媒質として平均的に取り込む手法も有効であり、この手法は有機溶媒環境にも適用可能である。ここでは、 $\text{H}_2\text{O}_2 + n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 0, 1$ ) 系を用い、溶媒効果の考慮の有無による反応ポテンシャル面の変化を調べ、上記の気相反応系と比較した。

【0068】溶媒効果の考慮は、溶質分子を一樣な誘電体中の空孔（キャビティ）内に配置する方法がそれぞれ異なる2種類の反作用場モデル（Reaction Field Model of Solvation）を用いることにより行った。なお、これらモデルの一方は最も簡単なモデルであり、所定のサイズを有する予め決定しておいた固定球状空孔の中に電気双極子モーメント

を持つ分子を配置するOnsagerモデル（Dipole & Sphere Model）である。ここでは、球状空孔の半径 $a_0$ は $0.001 \text{ electrons/bohr}^3$ となる領域を、Monte-Carlo法を用いて求め、それに溶媒分子の代表的なvan der Waals半径である $0.5$ オングストロームを加えた値とした。

【0069】また、上記モデルの他方は、溶質分子の等電荷面（ $0.0004 \text{ au}$ ）を空孔に採用し、電荷密度に関して、溶解エネルギーまでも含む全エネルギーの最小値と空孔形状とを自己無撞着に決定するSCI PCM（Self-Consistent Isodensity Polarized Continuum Model）である。

【0070】計算レベルをBHandHLYP/aug-cc-pVDZとして得られた結果について図7を参照しながら説明する。

【0071】図7は、 $\text{H}_2\text{O}_2$ から $\text{H}_2\text{OO}$ を液相で生成する経路とエネルギーとの関係を示すグラフである。また、表4及び表5にエネルギー変化量を示す。なお、図8及び図9に、図7に示す各反応に伴う $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子の構造変化を示しており、図8は $\text{H}_2\text{O}$ 分子が関与しない反応に伴う $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子の構造変化を示し、図9は1分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する反応に伴う $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子の構造変化を示している。図8及び図9の各構造の周りを囲む線は、Onsager法では計算手法で述べた半径 $a_0$ の球空孔、SCI PCM法では $0.0004 \text{ au}$ の等電荷面を示している。

【表4】

表 4

Levels of theory	activation energy ( $E_{\text{a}}^{\text{for}}$ )	stabilization energy after TS ( $E_{\text{a}}^{\text{rev}}$ )
gas = 1 (MP2)	57.144	7.454
gas = 1	56.179	12.037
Onsager = 78.3	55.019	17.692
SCI PCM = 78.3	54.264	19.805

$\text{H}_2\text{O}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{OO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0$ ) 反応系の反応エネルギー  
[kcal/mol]

BHandHLYP/aug-cc-pVDZ レベル

【表5】

表 5

Levels of theory	H <sub>2</sub> O adsorption	activation energy 1,2 H-shift (intra) (E <sub>a:1,2TS</sub> <sup>for</sup> )	stabilization energy after 1,2TS (E <sub>a:1,2TS</sub> <sup>rev</sup> )	activation energy 1,4 H-shift (inter) (E <sub>a:1,4TS</sub> <sup>rev</sup> )	stabilization energy after 1,4TS (E <sub>a:1,4TS</sub> <sup>rev</sup> )
gas = 1 (MP2)	7.626	49.291	11.744	37.863	0.317
gas = 1	7.031	51.585	17.276	38.714	4.405
Onsager = 78.3	8.939	51.933	15.130	41.658	4.855
SCIPCM = 78.3	5.217	51.952	20.326	37.697	6.071

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + nH<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>OO·nH<sub>2</sub>O (n=1) 反応系の反応エネルギー  
[kcal/mol]

BHandHLYP/aug-cc-pVDZ レベル

geometryの変化から、反作用場（双極子場）の有無による2%程度以下であるが、分極の大きな構造（遷移状態、生成系）ほど変化は大きいことが分かった。

【0072】まず、H<sub>2</sub>Oの関与しないH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の自己分解反応についてみる。気相（ε=1）におけるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の自己分解反応は、OHラジカルを生成する経路及びH<sub>2</sub>OO（→O原子）を生成する経路共に、非常に障壁の高い吸熱反応であり、反応の進行には光解離や金属触媒等を必要とする。この傾向は反作用場を考慮しても変わらなかった。反応障壁はOnsager場で1kcal/mol、SCIPCM場で2kcal/mol程度しか低下しない。各原子上のMulliken電荷の絶対値は、気相→Onsager場→SCIPCM場の順に増大している。従って分子としての電気双極子モーメントも増加しているが、始原系から遷移状態での変化量はほぼ一定である。

【0073】このため、この誘起電気双極子モーメントの差に対応する反作用場の差は小さくなってしまふ。最後に、始原系から遷移状態のPESはほぼ同じであるが、遷移状態から生成系（H<sub>2</sub>OO）のPESはかなり異なり、安定化エネルギー（換言すれば逆反応の障壁）は約5～8kcal/mol増加している。気相とSCRF法でのMulliken電荷の変化も、始原系や遷移状態のそれと比べて大きい。H<sub>2</sub>OO自体がもともと大きく分極しており、このために負電荷の過剰なO原子が強い酸化性を発現するのであるが、この大きな分極が反作用場によってさらに増長されている。

【0074】溶媒効果によってH<sub>2</sub>OO（生成系）の安定化が大きくなることは自己分解反応には好ましい。しかしながら、50kcal/molを越える順方向の反応障壁は低下が小さいことから、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>単独分子での自己分解反応に対する溶媒効果は期待できない。

【0075】そこで、次に、“気相”反応系で触媒効果が確認されたH<sub>2</sub>O（1個）関与の場合の溶媒効果を見

てみる。

【0076】まず、H<sub>2</sub>OとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>との吸着構造においては、気相反応ではH<sub>2</sub>Oがプロトン供与/受容のbifunctional的にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>と相互作用する構造が得られたのに対して、均一誘電体環境下では、H<sub>2</sub>Oはプロトン受容体としてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に吸着するという構造をとる。

【0077】遷移状態では、電気双極子モーメントがH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>よりも2割程度大きなH<sub>2</sub>Oの方が、“ε=78.3の水”の反作用場をより強く受ける。このため、分子内水素移動過程ではH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のO原子とH<sub>2</sub>OのH原子との間の水素結合形成が抑制される。これは、酸性性を発現すべきO原子の負への分極を促進する効果を弱めてしまう。分子間水素移動過程においても、吸着状態から遷移状態への過程で、H<sub>2</sub>OのO原子はプロトン受容体としてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>からのH引抜には有効に働くものの、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>へのOとH供与の促進効果は小さい。

【0078】このため、分子内/分子間水素移動のいずれも反作用場による反応障壁の変化はきわめて小さい。それよりもH<sub>2</sub>O分子関与による障壁低下（4～5kcal/mol）の方が圧倒的に大きい（室温付近での5kcal/molはボルツマン因子では5000倍の速度差に相当）。

【0079】以上より、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分子と複数H<sub>2</sub>O分子の反応系における障壁低下は、誘電相互作用に基づく液相での特徴ではなく、むしろ気相反応系で明らかにしたようにH<sub>2</sub>Oの協奏的な反応により初めて実現されることを示唆している。

【0080】最後に、生成系の酸化種であるH<sub>2</sub>OO構造はPES上で分極が最も大きくなるため、反作用場の効果が大きいことが期待される。より適切な反作用場であるSCIPCM場の結果はこれを支持し、分子内/分子間水素移動共に安定化エネルギーは僅かではあるが大きくなっている。

【0081】一方、Onsager場では必ずしもそう

ではない。 $H_2O$ 側の分極は反作用場により増加しているが、 $H_2O$ 側の分極はむしろ気相系よりも小さくなっている。 $H_2O$ の酸化性発現に関して最も注目したのは、酸化性を発現すべきO原子の負電荷の大きさは、反作用場の考慮で大きくなるが、1分子の $H_2O$ が関与しても変わらないことである。

【0082】気相反応系の場合には、触媒 $H_2O$ 分子数が0, 1, 2, 3と増すにつれて、この酸化性を発現するO原子のMulliken電荷は-0.5052(0分子 $H_2O$ )、-0.5394(1分子)、-0.5662~-0.5902(2分子)、-0.5981~-0.6180(3分子)のように増加した(MP2/aug-cc-pVDZレベルでの値)。今回用いたSCRF法では、電荷分布は実測値を未だ再現できないものの、反作用場の効果は $\epsilon=78.3$ ではほぼ飽和していると見てよい。すなわち、多数の $H_2O$ 分子が液相(例えば、種々方向を向いた電気双極子の平均和)として $H_2O$ の分極を促進しても、その効果は今回得られた分極量ではほぼ飽和しているだろうと考えられる。

【0083】ところが、気相反応系として複数の $H_2O$ 分子が“最適な立体配置で”相互作用した場合には、少なくとも3分子 $H_2O$ 分子までは $H_2O$ の分極が促進されている。複数の $H_2O$ からの電気双極子相互作用を“平均的”にまたは“方向依存的”に利用するか否かによって、 $H_2O$ の反応性(酸化性)を制御できることになる。これが、誘電相互作用に基づく液相ではなく気相反応系を用いる第2の利点である。第1の利点は反応障壁の低下である。

【0084】纏めると、反応作用場の考慮により、

(1)  $H_2O_2$ 自己分解反応系および1分子 $H_2O$ 触媒系ともに、せいぜい1~2 kcal/molの極僅かな反応障壁低下しか見られない

(2) 酸化種( $H_2O_2$ )の酸化性の指標となる各原子上のMulliken電荷(分極電荷)は、反作用場の考慮で大きくなるが、そこに $H_2O$ が関与しても変化しない

ことが明らかになった。

【0085】これより、 $H_2O$ の触媒的效果、すなわち、見かけの反応障壁低下と酸化性の増大効果は、

(3)  $H_2O$ が集団として反応系に及ぼす誘電的性質によるものではない

(4)  $H_2O_2$ と $H_2O$ の協奏的な反応により初めて実現される、気相反応系に代表される分子間の直接的反応である

ことが分かった。

【0086】これは、 $H_2O_2 + nH_2O$ 系における酸化種生成反応の促進、および酸化性の制御において、誘電体的性質を生じさせるような分子数の水分子(例えば、液相、固層)は不要であり、純水の使用量削減に寄与できることを示している。

【0087】ただし見かけの障壁低下を有効に利用するには、 $H_2O_2$ 分子への $H_2O$ 吸着エネルギーを内部エネルギーとして保存して散逸させないこと、すなわち反応性生物の衝突緩和を抑制することがプロセス条件として重要であるが、液相でそのような制御を行うことは困難である。したがって、オキシウォーターの生成は、気相反応系で行うことが有効であるといえる。その代わりに、汚染除去に関しては、液相反応系の利点である水和による金属イオン除去とゼータ電位制御によるパーティクルの静電除去に相当する工程を考える必要はある。

【0088】上述した1分子の $H_2O_2$ と3分子までの $H_2O$ とによる分子間水素移動過程並びに分子内水素移動過程についての理論的検討結果について以下に纏める。

【0089】気相反応系を実現すれば、 $H_2O_2$ 分子内水素移動過程では、触媒である $H_2O$ 分子のオリゴマー化による障壁低下促進効果が認められる。また、 $H_2O_2$ - $H_2O$ 分子間水素移動過程に関しては、 $H_2O$ 分子のオリゴマー化による効果は認められないものの障壁低下が生じる。特に、解離極限を基準とした場合の吸熱量—すなわち見かけ上の反応障壁は大幅に低下し、3分子の $H_2O$ を関与させた場合にはほぼゼロとすることができる。一方、従来の液相反応系を過酸化水素や水の誘電的性質による局所電場の効果として考慮するだけでは、上記見かけ上の反応障壁はむしろ増大する。

【0090】これらの結果から、過酸化水素と水との系において高い効率で酸化種を生成するためには、以下の要件を満たすことが好ましい。すなわち、1分子の過酸化水素に対して3分子の水を作用させる。また、液相及び気相のバルク中で過酸化水素と水とを反応させるのではなく、例えば、被処理体表面近傍へそれぞれ別々に供給させて反応させる。或いは、液相に比べて密度が3桁以上小さな気相バルク中でそれらのクラスタを生成し、クラスタ生成に伴って蓄えられる内部エネルギーが衝突緩和により失われるのを抑制しつつ被処理体表面に供給して、被処理体表面で酸化種を生成する。或いは、過酸化水素及び水をそれらのクラスタ化を抑制しつつ被処理体表面に供給するために、 $H_2O$ トリマー、 $H_2O$ ダイマー、 $H_2O$ モノマー、 $H_2O_2$ ダイマー、及び $H_2O_2$ モノマーの回転励起が可能な3 GHz以上のマイクロ波を印加する。これらの少なくとも1つを採用することにより、より高い効率で酸化種を生成することが可能となる。

【0091】次に、上述した方法により生成した酸化種を用いた表面処理について説明する。

【0092】図10及び図11は、本発明の一実施形態に係る表面処理方法を概略的に示す図である。本実施形態においては、本発明の方法を洗浄処理に適用した場合について説明する。

【0093】まず、図10に示すように、液相或いは本質的に液相に類似の凝縮相(蒸気など)の $H_2O_2$ 及びH

$\text{H}_2\text{O}$  にマイクロ波を照射する。 $\text{H}_2\text{O}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  はそれぞれ大きなサイズのクラスタを形成しているが、所定のマイクロ波を照射することにより、小さなサイズのクラスタを選択的に得ることができる。

【0094】次に、図11に示すように、これらクラスタを、例えば  $\text{H}_2\text{O}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  のモル比が被処理体である Si 基板11の表面で1:3となるように供給する。基板11の表面に供給されたクラスタは、極めて効率的にオキシウォータ等の酸化種を生成して Si 基板11の表面の有機物35を分解する。また、金属汚染物36も、その表面から金属酸化物を形成する。その結果、基板11の表面に有機物を介して付着していた金属汚染物36やパーティクル37等が除去される。なお、有機物の分解と同時に或いは分解後に、必要に応じて、例えば、HF等のフッ素を含むガスや金属とキレート化合物を形成するキレート剤等を供給してもよい。これにより、金属汚染物等の除去はさらに効率的となる。

【0095】以上、本発明の方法を洗浄処理に適用した場合について説明したが、本発明の方法は、被処理体表面の洗浄以外にも、例えば、被処理体表面へのシリコン酸化膜形成や金属酸化膜形成や化学的気相成長成膜や物理的気相成長成膜のような成膜、及び被処理体表面のドライエッチングのようなエッチング等の表面処理に適用することができる。

【0096】次に、上述した表面処理を実施するための装置について説明する。

【0097】図12は、本発明の一実施形態に係る表面処理システムを概略的に示す図である。図12に示す表面処理システムは半導体処理用の表面処理システムであって、半導体処理装置1とこれに接続された収納容器2とで主に構成されている。

【0098】半導体処理装置1は、処理室3とロードロック室4とで主に構成されている。処理室3とロードロック室4とはゲートバルブ5を介して連結されている。また、ロードロック室4と収納容器2とは、それらの間に設けられたゲートバルブ6からなるクラスタツール構造と、このゲートバルブ6に連結された接続手段7と、収納容器2の側壁面に設けられた扉8とを介して連結可能に設けられている。なお、図12に示す表面処理システムは、ロードロック室4にゲートバルブ5を介して接続された処理室3が複数個連結された構造であってもよい。

【0099】半導体処理装置1は、基板11に対して、ドライ洗浄処理、酸化処理、拡散処理、熱処理、成膜処理、及びエッチング処理の少なくとも1つを行うための装置である。処理室3内には気密な処理容器9が設置され、この容器9内には被処理体である基板11を載置する載置台10が設けられている。この載置台10には加熱機構と冷却機構とが設けられており、基板温度を制御可能である。処理容器9は、Al-Mg合金等のアルミ

ニウム合金のような金属材料により形成されている。処理容器9の内壁は、その腐蝕や壁面からのガス放出や重金属の析出による基板11の汚染並びにそれに起因して半導体装置に不良を生じさせるのを防止するために、通常、研磨された後に酸化不動態膜がフッ化不動態膜が形成されるか、或いは  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、或いは  $\text{SiN}$  のような他の材料で被覆されている。

【0100】処理室3内には、載置台10の載置面に対向して複数のプロセスガスを混合して供給するためのシャワーヘッド12が設けられている。このシャワーヘッド12には、基板11の表面処理に使用する複数のプロセスガスを供給するためのガス供給手段13が、開閉バルブ14を有する配管を介して接続されている。なお、ここでは、複数のプロセスガスとは過酸化水素と水とを含むガスであるものとする。

【0101】図12において、シャワーヘッド12やガス供給手段13等は1つのみ描かれているが、通常は、これらは複数設けられる。この場合、それぞれのガス供給手段13から種類の異なるプロセスガスを所望の流量でシャワーヘッド12に供給することができる。例えば、過酸化水素と水とのモル比が半導体基板11の表面近傍で1:3となるように流量を制御可能である。過酸化水素と水とは、それぞれ別々に供給してもよく、混合ガスとして供給してもよい。さらに、これらガスは、他のガスで希釈してもよい。そのようなガスとしては、希ガス、窒素、及び酸素等のように振動自由度が6以下のガスを挙げることができる。

【0102】処理容器9の底面には排気口15が設けられている。処理容器9は排気口15を介して排気手段16、例えばロータリーポンプとターボモレキュラポンプとの組合わせと接続されている。排気手段16は、処理容器9内の過酸化水素を含むガスの分圧、水を含むガスの分圧、或いは過酸化水素と水を含むガスの分圧を、例えば  $1.013 \text{ hPa} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ hPa}$  の所定の真空度に真空排気する。

【0103】なお、処理室3において、プラズマアシストの処理、例えばドライ洗浄処理、エッチング処理、成膜処理、酸化処理、或いは熱処理を行う場合には、処理容器9は電気的に接地され、載置台10は下部電極として、例えば  $100 \text{ kHz} \sim 500 \text{ kHz}$  の高周波電場がマッチング回路を介して印加されるように構成されるのと同時に、シャワーヘッド12は上部電極として例えば  $15 \text{ GHz}$ 、発出力  $0.3 \sim 3 \text{ kW}$  の高周波電場がマッチング回路を介して印加されるように構成される。

【0104】このマイクロ波の周波数は、水クラスタを3分子クラスタ以下にするのに要する周波数が  $3.4 \text{ GHz}$  以上であることと、過酸化水素クラスタを2分子クラスタ以下にするのに要する周波数が  $3.2 \text{ GHz}$  以上であることとを考慮すると、 $3 \text{ GHz}$  以上であることが好ましい。

【0105】また、過酸化水素と水とを含むガスの供給には、過酸化水素と水の共沸混合溶液からの蒸気を希釈キャリアガスで供給するラインと水蒸気のみを供給するラインからの供給ガスを用いて、過酸化水素と水とのモル比が半導体基板11の位置で1:3となるように調整してもよい。

【0106】以上のように構成された処理室3と隣接するロードロック室4とは、基板11の搬入時に自動的に開くゲートバルブ5で連結可能に設けられている。

【0107】ロードロック室4は気密構造を有しており、内部には基板11を搬送し、隣接した処理室3の載置台10上に基板11を載置する搬送手段17が設けられている。搬送手段17は、ロードロック室4の底部に磁気レールによりシールされ、回転・上下動・X軸またはY軸駆動可能な駆動軸をもって外部に設けられた駆動手段18と連結されている。この駆動手段18の駆動力により、搬送手段17は、前進・後退・回転・上下の動きを行うように構成されている。

【0108】ロードロック室4内へは、外部に設けられたガス供給手段19により不活性ガス、例えば $N_2$ 、Arまたはクリーンエアが、開閉バルブ20を介してロードロック室4内に設けられたフィルタ21により供給されるように構成されている。このフィルタ21は、ガスのシャワーヘッドと同様の細かな穴を多数開口したものや、さらに細かな焼結体に形成された多孔質体を用いることができる。

【0109】ロードロック室4の底部には、排気口22及びバルブ23を介して排気手段24、例えばターボポンプとロータリーポンプとが設けられている。この排気手段24により、ロードロック室4は、大気圧から所定の真空度、例えば数10hPa $\sim$ 1 $\times$ 10 $^{-5}$ hPaに真空排気される。

【0110】ロードロック室4の処理容器50は、例えばAl-Mg合金等のアルミニウム合金のような金属材料により形成されている。処理容器50の内壁は、その腐蝕や壁面からのガス放出や重金属の析出を防止するために、通常、研磨された後に酸化不動態膜かフッ化不動態膜が形成されるか、或いは $SiO_2$ 、SiC、或いはSiNのような他の材料で被覆されている。

【0111】以上のように構成されたロードロック室4と隣接する接続手段7とは、ゲートバルブ6を介して連通可能に設けられ、接続手段7には収納容器2が接続可能に設けられている。

【0112】ロードロック室4の側壁に設けられ、開閉可能なゲートバルブ6には、収納容器2に設けられた扉8が接続可能な通路である接続手段7が設けられている。この接続手段7には、ロードロック室4内に設けられた搬送手段7が基板11を保持して搬送可能な空間が通路として設けられている。接続手段7は、気密に構成されており、収納容器2が、ゲートバルブ6と扉8との

開口により形成される収納容器2内とにまたがって形成される連通空間を外部から隔離し、気密なクリーン空間を形成するように構成されている。この接続手段7には、不活性ガス、例えば $N_2$ 、Arまたはクリーンエアが供給されるように構成されている。接続手段7の非可動部分は、例えばAl-Mg合金等のアルミニウム合金のような金属材料により形成されている。接続手段7の内壁は、通常、研磨された後に酸化不動態膜かフッ化不動態膜が形成されるか、或いは $SiO_2$ 、SiC、或いはSiNのような他の材料で被覆されている。

【0113】収納容器2は気密構造を有しており、内部には複数の基板11を収納可能なカセット25とこれを保持する保持手段26とが設けられている。収納容器2、カセット25及び保持手段26は、例えばAl-Mg合金等のアルミニウム合金のような金属材料により形成されている。また、それらの内壁或いは治具表面は、通常、研磨された後に酸化不動態膜かフッ化不動態膜が形成されるか、或いは $SiO_2$ 、SiC、或いはSiNのような他の材料で被覆され、その腐蝕や壁面からのガス放出や重金属の析出が防止されている。

【0114】収納容器2の側壁、例えば側壁面には、開閉可能で、閉じた状態で気密な機構を有する扉8が設けられている。収納容器2は、半導体処理装置1とは切り離して、内部の雰囲気とクリーン度とを保持して搬送可能な構造となっている。収納容器2内は、この容器2の搬送に際して、不活性ガス、例えば $N_2$ 、Arまたはクリーンエアを充満させた常圧状態としてもよいし、これらガスによる減圧雰囲気としてもよい。

【0115】収納容器2の上部には、開口27を有する開閉バルブ28が配管により、収納容器2内のフィルタ29に接続されている。開閉バルブ28は、外部のガス供給手段、例えばガス供給手段19により、収納容器2内へ不活性ガス、例えば $N_2$ 、Arまたはクリーンエアを供給するときのみ開けられる。収納容器2の下部には、排気口30を介してバルブ31が接続され、このバルブ31には開口32が設けられている。バルブ31は、収納容器2の真空排気を行うときのみ開けられる。この真空排気は、外部に独立して設けられた排気手段、例えば排気手段24が、開口32に接続されたときに行われるように構成されている。

【0116】この収納容器2の動作について説明する。複数の未処理の基板11を収納した収納容器2の扉8は閉じられ、気密な状態とされる。収納容器2の内部は所定の真空度まで真空引きされた後、不活性ガス、例えば $N_2$ 、Arまたはクリーンエアを導入され、所定の真空度に維持される。

【0117】以上のように構成された基板11の搬送システムについてその動作を説明する。複数の基板11を収納したカセット25を内部に保持した収納容器2は、その扉8を閉じた内部のクリーン度を、例えばクラス1

に保った状態で、自動搬送ロボットにより搬送されてきて、半導体処理装置1のロードロック室4に隣接して設けられた接続手段7に隣接して配置される。

【0118】ロードロック室4内の雰囲気は、排気手段24により真空排気された後、開閉バルブ23は閉じられ、次にガス供給手段19により、不活性ガス、例えば $N_2$ 、Arまたはクリーンエアが所定の圧力に到達するまで、ロードロック室4内に供給される。ゲートバルブ6及び扉8が開閉し、ロードロック室4と収納容器2が連通し、内部が共通の不活性ガス、例えば $N_2$ 、Arまたはクリーンエア雰囲気とされる。次に、ロードロック室4内の搬送手段17が移動し、収納容器2内のカセット25より基板11を取り出し、ロードロック室4内へ搬送する。

【0119】次に、ゲートバルブ6が閉閉し、ロードロック室4内が所定の真空度、例えば $1 \times 10^{-3}$  hPaへ真空排気される。次に、ゲートバルブ5が開閉し、搬送手段15の保持する基板11は、処理室3内の載置台10の上に移載される。

【0120】搬送手段17がロードロック室4内へ退避した後、ゲートバルブ5は閉閉し、処理室3内は所定の真空度まで真空排気される。次に、プロセスガスが処理室3内に供給されたり、加熱されたり、プラズマが生じられる等して、基板11に対して所定のプロセスが実行される。

【0121】プロセスを終了した処理室3内は、真空排気し、不活性ガス、例えば $N_2$ 、Arまたはクリーンエア雰囲気に置換された後、ゲートバルブ5を開閉して、基板11を搬送手段17によりロードロック室4内へ搬出する。

【0122】さらに、ゲートバルブ5を閉閉して、ロードロック室4内を不活性ガス、例えば $N_2$ 、Arまたはクリーンエア雰囲気に置換した後、ゲートバルブ6を開けて、搬送手段17により基板11は、収納容器2内に保持されたカセット25の所定のスロットに戻される。以上のように基板11の搬送システムは動作し、この動作を順次枝葉ごとにカセット25より取り出して繰り返すことで、カセット25内の全ての基板11についての処理を行う。

【0123】この一連の処理が終了すると、ゲートバルブ6は閉じられ、半導体処理装置1は気密な状態に戻されるとともに、収納容器2の扉8も閉じられて、収納容器2は、気密な、不活性ガス、例えば $N_2$ 、Arまたはクリーンエア雰囲気が保たれる。

【0124】次に、処理の終了した複数の基板11を収納した収納容器2は、不活性ガス、例えば $N_2$ 、Arまたはクリーンエア雰囲気に維持されたまま、次の工程の半導体製造装置または半導体検査装置へと搬送されていく。

【0125】以上のように動作され得る基板の搬送シス

テムは、半導体基板への処理が行われているとき以外は、常時、不活性ガス、例えば $N_2$ 、Arまたはクリーンエア雰囲気に維持されていることにより、全工程を通じて基板を外部環境のごみ、埃、コンタミネーションから保護するのみならず、重金属汚染の遮蔽効果を有する基板搬送が可能となる一連の処理を行うことができる。

【0126】図12に示す表面処理システムでは、ロードロック室4には1つの処理室3しか接続されていないが、半導体基板に複数種の処理を逐次行うべく複数の処理室3をロードロック室4に接続したシステムであってもよい。さらに、収納容器2内の圧力は、処理に最適な設定を行うことができ、例えば、不活性ガス、例えば $N_2$ 、Arまたはクリーンエア雰囲気で減圧して予め接続するロードロック室4の圧力、例えば $1 \times 10^{-3}$  hPaに一致させて搬送することも可能である。

【0127】逆に、不活性ガス、例えば $N_2$ 、Arまたはクリーンエア雰囲気を大気圧よりも陽圧に設定して、大気の収納容器3内への混入を防止し、ロードロック室4との接続に先立ってこの収納容器2を減圧して、大気圧により近づけた後、ロードロック室4と連通することも可能である。

【0128】また、処理容器9へのプロセスガス供給は、シャワーヘッド12を用いたが、単独或いは複数のノズル形状の供給口を設けてもよい。この場合は、シャワーヘッド12に代わりマイクロ波を印加するための上部電極を設ける必要がある。

【0129】また、オキシウォータの解離を促進するために、エネルギー0.4 eV以上の電磁波の照射機構を処理室3内に設けてもよい。

【0130】また、処理に用いる水は、軽水( $H_2O$ )のみならず、重水( $D_2O$ 、 $HDO$ )であってもよい。特に、重水を用いた場合には、酸化膜の各種処理を施した後の電氣的信頼性、例えば電氣的ストレスに対する水素起因の界面準位生成の抑制等が向上する。

【0131】また、Al、Cu、Fe、或いはNi等の金属汚染のドライ洗浄処理を行う場合には、過酸化水素と水とを含むガスだけでなく、さらに他のガスも使用することが好ましい。これは、金属酸化物の形成によって、金属と他のガス、例えばフッ化水素等との反応性が高められることを利用するものである。

【0132】例えば、過酸化水素と水とを含むガスとハロゲンを含む反応性ガスまたは金属とキレート化合物を形成するキレート剤とを、同時に或いは交互に或いは連続的に処理室3に供給・処理することにより、ハロゲン化金属、ハロゲン化金属酸化物、金属キレート化合物、及び金属酸化物キレート化合物等の比較的蒸気圧の高い金属化合物が形成されるため、金属汚染を除去することができる。ハロゲンを含む反応性ガスとしては、例えば、無水フッ化水素、無水塩化水素、無水臭化水素、無水沃化水素、 $F_2$ 、 $Cl_2$ 、 $Br_2$ 、 $I_2$ 、 $ClF_3$ 、N

$F_3$ 、 $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、 $BBr_3$ 、 $BI_3$ 、 $CF_3Cl$ 、 $CF_3Br$ 、及び $CF_3I$ 等を挙げることができる。但し、オゾン層破壊防止の観点から、 $Cl$ を含むガスの使用は可能な限り避けることが好ましい。

【0133】また、 $Cu$ 等のように蒸気圧の高い金属化合物が形成されにくい場合には、固体希ガス、固体二酸化炭素、固体アルコール、或いは氷等を照射すること、超音波振動を印加すること、または加熱することのような物理的除去処理を行うことが好ましい。特に、上述した金属化合物の形成と物理的除去とを同時に、交互に、或いは連続的に1回以上繰り返して行うことにより、 $Cu$ 等の金属汚染も除去することができる。なお、超音波振動を印加する場合には、イソプロピルアルコール等のように標準状態で蒸気圧が十分に高く、基板11の乾燥が速やかに進行する有機溶媒の蒸気を処理室3に供給して処理するか、或いは処理室3を液体状態の溶媒に基板11を浸漬させることが可能な構造として、そこで処理することにより、超音波の伝播効率を高めることができる。

【0134】また、上述したように、過酸化水素への水の吸着により生じた吸着熱が気体分子同士の衝突により散逸するのを抑制するためには、処理室3内の全圧が低く且つ排気速度が速いこと、すなわち、処理室3内でのプロセスガスの滞留時間が短いことが第1に重要である。第2には、希釈供給に用いるガスの振動自由度 $3N-6$  ( $N$ はガス分子の構成原子数)が小さいこと、或いは希釈供給に用いるガスの分子量が大きいことも重要である。最も好ましいガスは振動自由度がゼロの重希ガス( $Kr$ や $Xe$ )であるが、振動自由度が1の窒素や酸素等の2原子分子も好ましい。イソプロピルアルコール等のアルコール類は基板11上での乾燥が十分に速いため、希釈供給に用いるガスとしても利用可能であるが、振動自由度は30である。イソプロピルアルコール二量体を含め振動自由度が60以下であれば利用可能である。

【0135】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0136】(実施例1)図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の表面の金属汚染をドライ洗浄処理した。

【0137】まず、 $p$ 型(100)シリコン基板11を $Cu$ あるいは $Fe$ を含む溶液に浸漬して、その表面を強制的に汚染させた。初期汚染濃度を気相分析法フレイムレス原子吸光法で分析したところ、 $1.5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ の $Cu$ と $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ の $Fe$ が検出された。

【0138】この基板11を処理室3の載置台10上に載置した後、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスと無水フッ化水素ガスとを全圧6.65hPaで交互に導入し15GHzのマイクロ波

を印加して常温で洗浄処理を施した。さらに、基板11の被処理面に対して固体二酸化炭素を照射する工程を1サイクル10秒で10サイクル施した。

【0139】その後、基板11を取り出し残留汚染濃度を測定したところ、 $7 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ の $Cu$ と $9 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ の $Fe$ が検出されるまでに汚染を除去することができた。

【0140】(実施例2)図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の表面の有機汚染をドライ洗浄処理した。

【0141】まず、シリコン基板11にノボラック系ポジ型レジストを塗布した。この基板11を処理室3内の載置台10上に載置した後、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して常温で洗浄処理を施した。この洗浄処理工程は、1サイクル3秒で1から150サイクル行った。

【0142】その後、基板11を処理室3から取り出し、レジスト除去速度を測定した。レジスト除去速度は600nm/minであった。

【0143】次に、上述した処理を施したシリコン基板11にノボラック系ポジ型レジストを塗布した。この基板11を処理室3内の載置台10上に載置した後、処理室3に過酸化水素ガスと水蒸気とをモル比が1:3となるように全圧6.65hPaで交互に導入し、常温で15GHzのマイクロ波を印加しながら低圧水銀ランプからの紫外線照射を行う洗浄処理を施した。この洗浄処理工程は、1サイクル3秒で5サイクル行った。

【0144】その後、基板11を取り出し残留有機汚染を測定した。X線光電子分光法で測定したカーボン(C)残留汚染濃度は検出限界以下にまで除去することができた。

【0145】(実施例3)図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の表面にドライ洗浄処理を施して、パーティクル除去を行った。

【0146】まず、シリコン基板11にポリスチレン微粒子を散布して、その表面を強制汚染させた。この基板11を処理室3内の載置台10上に載置した後、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して常温で洗浄処理を施した。この洗浄処理工程は、1サイクル3秒で1から50サイクル行った。

【0147】その後、基板11を取り出し、0.1ミクロン径以上のパーティクル除去率を測定した。パーティクルを基板11に接着するグルーレイヤとなる有機物汚染が過酸化水素由来の酸化種で容易に酸化除去され且つ液相工程と異なりパーティクルの帯電が抑制されたため、10サイクル程度の処理で98%以上のパーティクル除去率を実現することができた。ポリスチレン微粒子



の代りにシリカ微粒子や窒化シリコン微粒子を散布した場合も、同様の条件で97%以上のパーティクル除去率を実現することが実現できた。

【0148】(実施例4)図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の表面にシリコン酸化膜を形成した。

【0149】まず、自然酸化膜を除去したシリコン基板11を処理室3内の載置台10上に載置した。次に、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して600℃で500分間酸化処理を施した。

【0150】その後、基板11を取り出し、形成されたシリコン酸化膜の特性を調べた。屈折率は1.46、酸化膜厚は4nm、界面準位密度は $1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ であり、5MV/cm印加時のリーク電流は $2 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ 、欠陥密度は電子スピン共鳴法で測定したところ、E'センタ、Pbセンタ、過酸化ラジカル、及び非架橋ホールセンタ共に検出限界以下であり、従来のドライ酸化膜や活性酸素を用いて形成した酸化膜と同等以上の特性が得られた。

【0151】(実施例5)図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、所謂前処理であるドライ洗浄処理とシリコン酸化膜形成処理との連続処理を行った。なお、このドライ洗浄処理は、基板11の表面の金属汚染、有機汚染、及びパーティクルを除去するものである。

【0152】まず、自然酸化膜を除去したシリコン基板11を処理室3の載置台10上に載置した後、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、常温で15GHzのマイクロ波を印加しながら低圧水銀ランプからの紫外線照射を行う洗浄処理を施した。この洗浄処理工程は、1サイクル3秒で5サイクル行った。

【0153】次に、過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスと無水フッ化水素ガスを全圧6.65hPaで交互に導入し、15GHzのマイクロ波を印加して常温で洗浄処理を施し、さらに基板11に対して固体イソプロピルアルコールを照射した。この工程は、1サイクル10秒で10サイクル行った。

【0154】さらに、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して600℃で500分酸化処理を施した。

【0155】その後、基板11を取り出し、形成されたシリコン酸化膜の特性を調べた。屈折率は1.46、酸化膜厚は4nm、界面準位密度は $9 \times 10^9 / \text{cm}^2$ であり、5MV/cm印加時のリーク電流は $1 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ 、欠陥密度は電子スピン共鳴法で測定したところ、E'センタ、Pbセンタ、過酸化ラジカル、非架橋

ホールセンタ共に検出限界以下であり、従来のドライ酸化膜あるいは活性酸素を用いて形成した酸化膜より優れ、且つシリコン酸化膜形成処理を単独で行った実施例4と同等以上の特性が得られた。なお、この連続処理は同一処理室で行ってもよいし、或いは異なる処理室または他の処理装置へ被処理基板11を搬送して行ってもよい。

【0156】(実施例6)図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、重水を用いたシリコン酸化膜形成処理を行った。

【0157】まず、自然酸化膜を除去したシリコン基板11を処理室3内の載置台10上に載置した後、処理室3に過酸化水素と重水( $\text{D}_2\text{O}$ )とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して600℃で500分酸化処理を施した。

【0158】その後、基板11を取り出し、形成されたシリコン酸化膜の特性を調べた。as grownの酸化膜については、重水素の含有濃度は $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 、屈折率は1.46、酸化膜厚は4nm、界面準位密度は $1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ であり、5MV/cm印加時のリーク電流は $2 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ 、欠陥密度は電子スピン共鳴法で測定したところ、E'センタ、Pbセンタ、過酸化ラジカル、非架橋ホールセンタ共に検出限界以下であった。すなわち、軽水( $\text{H}_2\text{O}$ )を用いた実施例4と同様の結果が得られた。

【0159】しかしながら、 $J_g = -0.01 \text{ A/cm}^2$ の電荷注入条件で $10 \text{ C/cm}^2$ までのF-Nストレス印加後の界面準位密度増加は、実施例4に対して6割程度にまで抑制された。また、F-Nストレス印加後の界面準位密度の分散も軽水の場合に比べて大幅に減少した。

【0160】(実施例7)図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、金属酸化膜の熱処理を行った。

【0161】まず、シリコン基板11の一方の主面に設けたTiAlNバリア層の上に熱力学的に安定な $\text{SrTiO}_3$ 層を形成し、さらに、 $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ 構造の金属酸化膜キャパシタを形成した。

【0162】次に、このシリコン基板11を処理室3内の載置台10上に載置した。さらに、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して600℃で90分酸化処理を施した。

【0163】この酸化処理では、真空熱処理で発生するような膜剥がれや膨れなどは観察されなかった。また、X線回析法で測定した $\text{BaTiO}_3$ 強誘導体層のc軸長も0.414nmと大きな伸びを示した。強誘電特性は、強誘電体膜厚約30nm、1V電圧印加で60mC

／ $\text{cm}^2$ と良好であった。更に、ヒステリシスの角型比が向上して、より低電圧動作が可能になった。初期インプリントも、白金電極で挟み $1.33 \times 10^{-6} \text{hPa}$ 真空熱処理を施した場合に比べてより小さくなった。

【0164】(実施例8)図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、フッ素添加シリコン酸化膜の化学的気相堆積(CVD)処理を行った。

【0165】まず、自然酸化膜を除去したシリコン基板11を処理室3内の載置台10上に載置した後、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを $500 \text{cm}^3/\text{min}$ 、 $\text{SiF}_4$ ガスを $50 \text{cm}^3/\text{min}$ 、 $\text{SiH}_4$ ガスを $20 \text{cm}^3/\text{min}$ の流量で全圧 $6.65 \text{hPa}$ となるように導入し、上部電極に $15 \text{GHz}$ と $13.56 \text{MHz}$ のマイクロ波を印加するのとともに下部電極に $350 \text{kHz}$ のRFバイアスを印加して $470^\circ\text{C}$ でフッ素添加シリコン酸化膜の成膜を行った。

【0166】その後、基板11を取り出し、形成されたフッ素添加シリコン酸化膜の特性を調べた。このフッ素添加シリコン酸化膜は、フッ素濃度が $12 \text{at}\%$ 、屈折率が1.36、比誘電率が3.4である低誘電率フッ素添加シリコン酸化膜であった。また、この基板11を、クリーンルーム内に大気雰囲気下で1週間放置したが、 $\text{H}_2\text{O}$ や $\text{Si}-\text{OH}$ は観測されない、耐吸湿性の良好な低誘電率フッ素添加シリコン酸化物膜が形成できた。

【0167】また、電子スピン共鳴法で測定した欠陥濃度は、 $\text{E}'$ センタが $3 \times 10^{-16}/\text{cm}^3$ 、過酸化ラジカルや非架橋ホールセンタと帰属されている欠陥が $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ であり、従来のプラズマCVD酸化膜より少ないことが分かった。なお、 $\text{SiF}_4$ ガス等のフッ素を含有するガスを導入しなければ、通常のシリコン酸化膜が形成できる。その他、フッ素添加シリコン酸化膜やシリコン酸化膜の形成に用いるTEOS( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )やそのフッ化ガス( $\text{SiF}_n(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}$ ,  $n=1\sim3$ )、フッ化シランガス $\text{SiF}_n\text{H}_{4-n}$ , ( $n=1\sim3$ )等を用いても良い。

【0168】

【発明の効果】以上説明したように、本発明においては、第1の分子と第2の分子とが分子間力により結合してなるクラスタが生成されるため、第1の分子を極めて効率的に反応性のより高い状態とすることが可能となる。したがって、本発明によると、十分な速度で表面処理することが可能である。また、本発明においては、第1の分子及び第2の分子として、例えば過酸化水素分子と水分子とを用いることができ、オキシウォータを用いて被処理体の表面を処理することができる。すなわち、本発明の方法では、環境中に排出しても問題のない化学物質を用いて表面処理することが可能である。さらに、本発明では、被処理体の表面処理は気相で行われる。すなわち、液相で行う場合とは異なり、溶媒として大量の

純水を使用することなく表面処理を行うことができる。

【0169】すなわち、本発明によると、環境負荷が小さな表面処理方法が提供される。また、本発明によると、十分な速度で表面処理することを可能とする表面処理方法が提供される。さらに、本発明によると、純水を大量に使用することなく表面処理を行うことが可能な表面処理方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{H}_2\text{O}_2$ から $\text{H}_2\text{O}$ を気相で生成する経路とエネルギーとの関係を示すグラフ。

【図2】 $\text{H}_2\text{O}_2$ から $\text{H}_2\text{O}$ を気相で生成する際の $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子の構造変化を示す図。

【図3】 $\text{H}_2\text{O}_2$ から $\text{H}_2\text{O}$ を気相で生成する際の $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子の構造変化を示す図。

【図4】 $\text{H}_2\text{O}_2$ から $\text{H}_2\text{O}$ を気相で生成する際の $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子の構造変化を示す図。

【図5】 $\text{H}_2\text{O}_2$ から $\text{H}_2\text{O}$ を気相で生成する際の $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子の構造変化を示す図。

【図6】 $\text{H}_2\text{O}_2$ から $\text{H}_2\text{O}$ を気相で生成する際の $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子の構造変化を示す図。

【図7】 $\text{H}_2\text{O}_2$ から $\text{H}_2\text{O}$ を液相で生成する経路とエネルギーとの関係を示すグラフ。

【図8】 $\text{H}_2\text{O}$ 分子が関与しない反応に伴う $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子の構造変化を示す図。

【図9】1分子の $\text{H}_2\text{O}$ が関与する反応に伴う $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子の構造変化を示す図。

【図10】本発明の一実施形態に係る表面処理方法を概略的に示す図。

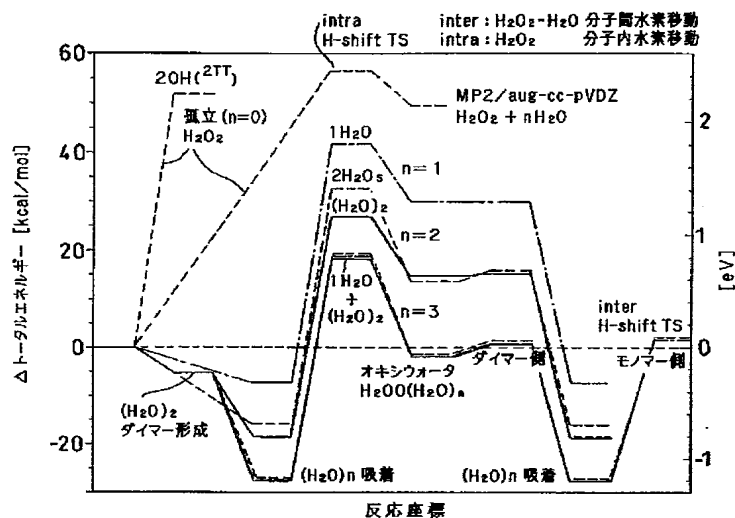
【図11】本発明の一実施形態に係る表面処理方法を概略的に示す図。

【図12】本発明の一実施形態に係る表面処理システムを概略的に示す図。

【符号の説明】

1…半導体処理装置 ; 2…収納容器 ; 3…処理室  
4…ロードロック室 ; 5, 6…ゲートバルブ ;  
7…接続手段  
8…扉 ; 9…処理容器 ; 10…載置台 ; 11…基板  
12…シャワーヘッド ; 13…ガス供給手段  
14, 20, 23, 28, 31…バルブ ; 15, 22, 30…排気口  
16, 24…排気手段 ; 17…搬送手段 ; 18…駆動手段  
19…ガス供給手段 ; 21, 29…フィルタ ;  
25…カセット  
26…保持手段 ; 27, 32…開口 ; 35…有機物  
36…金属汚染物 ; 37…パーティクル

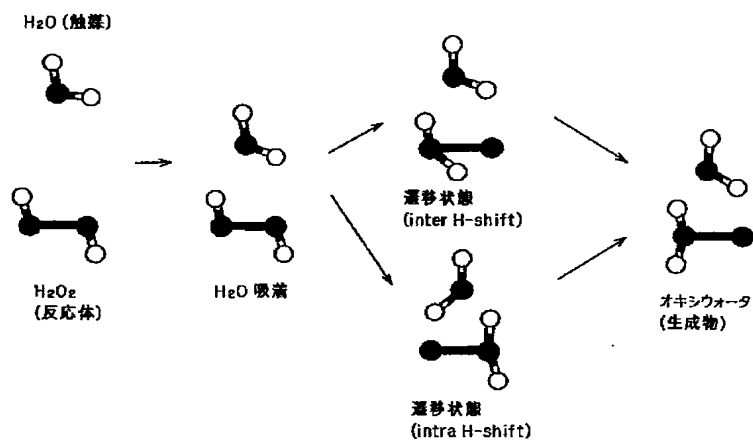
【図1】



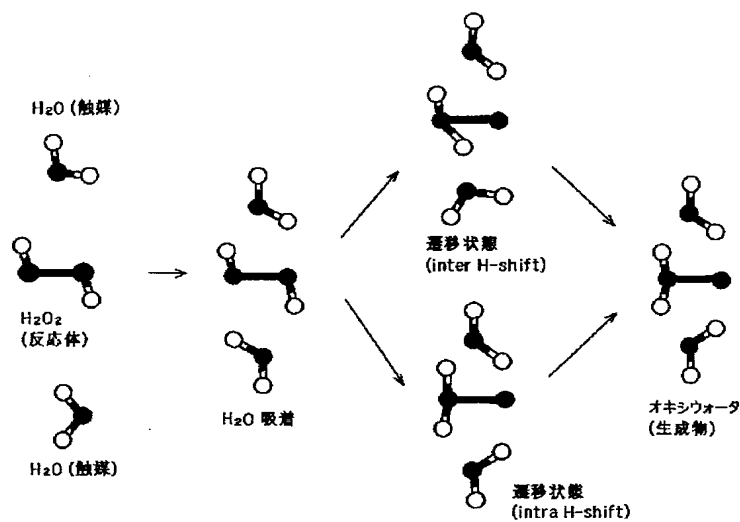
【図2】



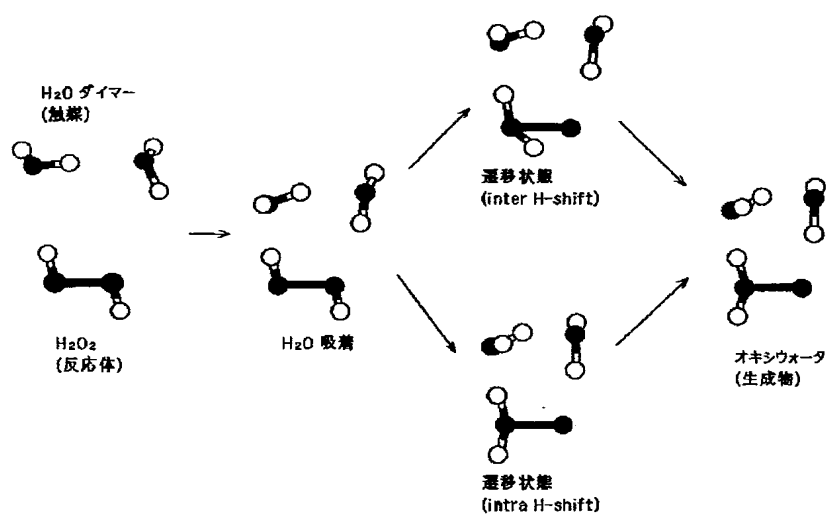
【図3】



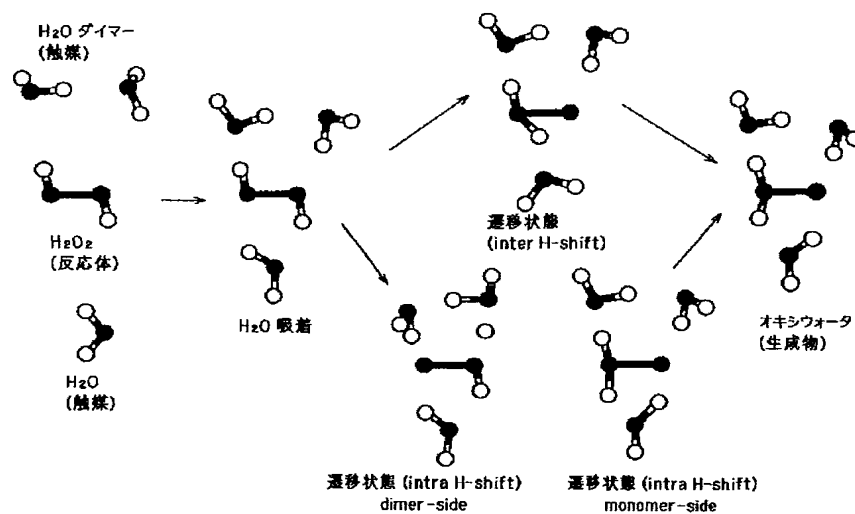
【図4】



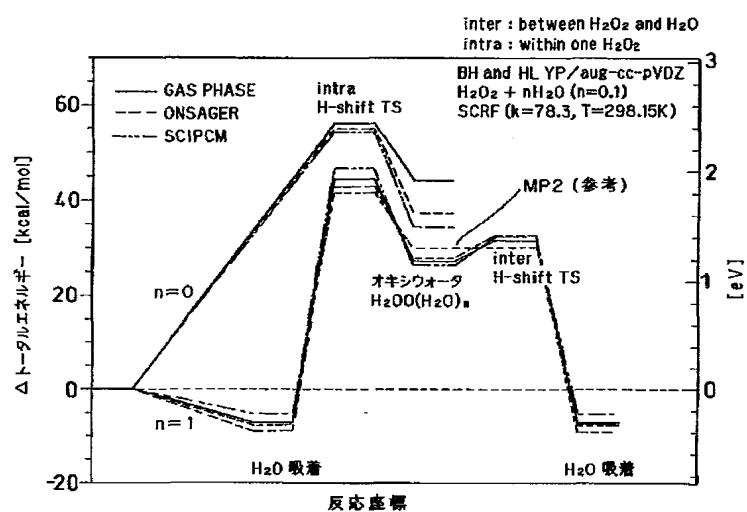
【図5】



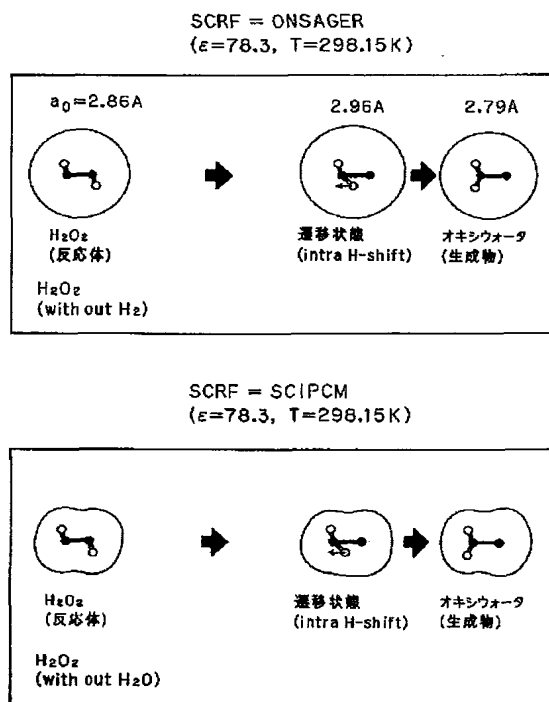
【図6】



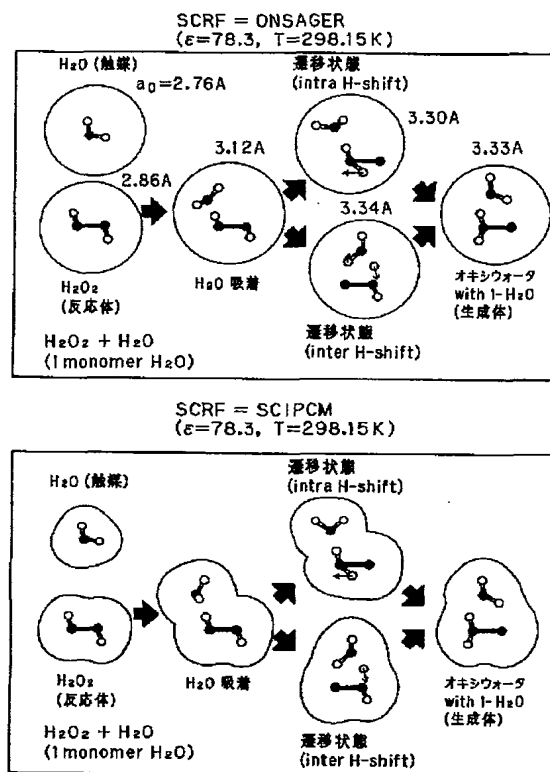
【図7】



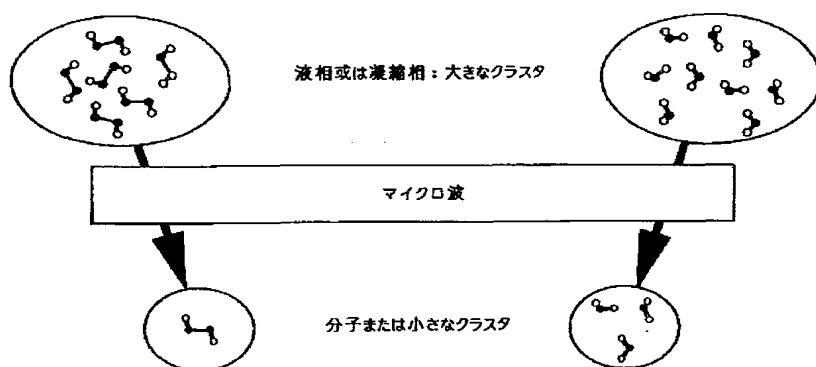
【図8】



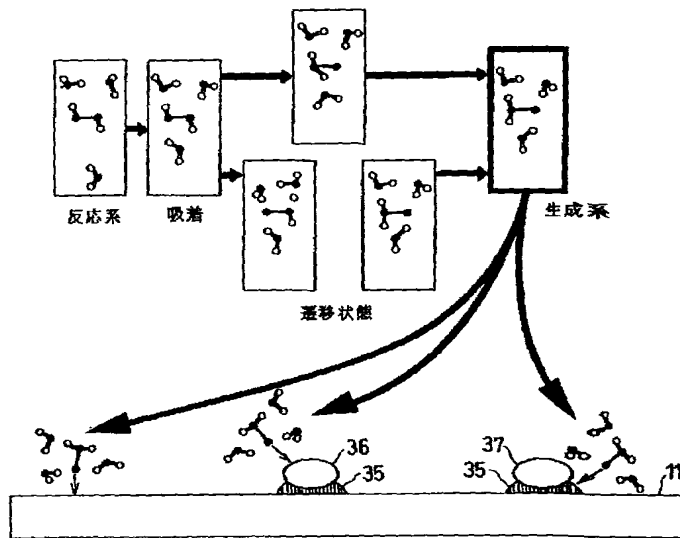
【図9】



【図10】



【图11】



【图12】

